



(11) (21) (22) (23)

Offenlegungsschrift 24 47 208

Aktenzeichen: P 24 47 208.0
Anmeldetag: 3. 10. 74
Offenlegungstag: 15. 4. 76

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

(54)

Bezeichnung:

Korrosionsschutzmittel

(71)

Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

(72)

Erfinder:

Weber, Wolfgang, Dr., 6232 Bad Soden; Schott, Martin, Dr.,
6374 Steinbach; Schmid, Dieter, Dr., 6231 Schwalbach;
Kohlhaas, Rudolf, Dr., 6239 Fischbach

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

Aktenzeichen:

HOE 74/F 284

1. Oktober 1974

Dr. Sp/MZ

Korrosionsschutzmittel

Die Erfindung betrifft Überzugsmittel für Metalle, insbesondere Eisen und Stahl, mit antikorrosiven Eigenschaften. Bei der Beschichtung von Metallen, z.B. durch Anstriche, bringt man meist mehrere Schichten übereinander auf. Dabei kommt der zuerst aufgetragenen Schicht, der sog. Grundierung, eine besondere Bedeutung im Hinblick auf den Korrosionsschutz zu, da diese Schicht, (bzw. ihre Bestandteile), mit dem metallischen Untergrund reagieren und ihn passivieren kann, so daß ein Korrosionsangriff gehemmt oder verhindert wird. Eine Korrosionsgefahr besteht immer dann, wenn Sauerstoff und Wasserdampf durch die Beschichtung diffundieren. Diese Gefahr wird je nach der umgebenden Atmosphäre in der Wirkung noch verstärkt durch SO_2 (bzw. die daraus gebildete Schwefelsäure) und CO_2 . Um diese Gase weitgehend abzufangen bzw. die Diffusion bis zum metallischen Untergrund zu erschweren, bringt man auf den Grundanstrich noch eine oder mehrere zusätzliche Schichten auf (sog. Deckanstriche). Vielfach muß aber der Grundanstrich allein einen temporären Korrosionsschutz von mehreren Monaten gewährleisten, weil man zwar das Halbzeug (Bleche, Profile) grundiert, die Deckanstriche aber erst nach der Montage aufbringt.

Unter den Grundanstrichen auf unterschiedlicher Bindemittelbasis haben sich sog. Wash-Primer besonder bewährt. Diese enthalten als Hauptkomponente des Bindemittels Polyvinylacetale, insbesondere Polyvinylbutyral, oft zusammen mit einem säurehärtenden Phenolharz, wobei außerdem im Anstrichmittel Phosphorsäure enthalten ist. Die Phosphorsäure wird entweder als alko-

609816/0886

holisch - wäßrige Lösung kurz vor der Verwendung des Anstrichmittels in dieses eingerührt (sog. Zweitopf-Primer) oder sie wird - meist in kleinerer Menge - schon bei der Herstellung in das Anstrichmittel eingearbeitet (sog. Ein-topf-Primer). Solche Systeme enthalten außerdem als wesentlichen Bestandteil bestimmte Korrosionsschutzpigmente. Hierzu wurde anfangs nur Zinktetraoxichromat verwendet, später auch andere, als Korrosionsschutzpigmente bereits bekannte Substanzen, sei es allein, sei es in Kombination mit Zinktetraoxichromat. Unter solchen als Korrosionsschutzpigmente bekannten Substanzen sind auch Phosphate zu nennen, wie z.B. Chromphosphat und tert. Zinkphosphat. Beide Phosphate können auch nachträglich in solchen Primern entstehen, die neben Phosphorsäure Zinktetraoxichromat als Pigment enthalten.

Für manche Fälle, insbesondere in denen die Schutzüberzüge einer längeren Freibewitterung in Industrieatmosphäre standhalten müssen, ist jedoch die Schutzwirkung der bekannten Pigmente nicht ausreichend. Es bestand also die Aufgabe, Korrosionsschutzmittel mit verbesserter Wirksamkeit zu schaffen.

Es wurden nun Korrosionsschutzmittel mit einem Gehalt an Phosphaten gefunden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie Phosphate der allgemeinen Formel $BaZn_{2-n}M^{II}(PO_4)_2$ enthalten, wobei M^{II} für mindestens eines der zweiseitigen Metalle Kobalt und Magnesium und n für eine Zahl zwischen 0 und 0,8 insbesondere 0,1 und 0,6 steht.

Die erfindungsgemäßen Mittel bewirken einen sehr guten Korrosionsschutz. Dabei kann auch auf die Verwendung von Chromaten, die als krebserregend gelten, verzichtet werden. Ihre Wirkung wird jedoch verstärkt, wenn neben den genannten BaZn-Phosphaten andere, schon bekannte Korrosions-

609816/0886

schutzpigmente wie z.B. Zinktetraoxichromat, Zinkgelb oder Zinkphosphat verwendet werden. Der Vorteil solcher Kombinationen liegt vor allem darin, daß eine längere Freibewitterung ohne Auftreten von Korrosionserscheinungen möglich ist. Dies ist von entscheidender Bedeutung bei den sogenannten Shop-Primern. Das sind Produkte die im Walzwerk auf die frisch entzunderte Stahloberfläche aufgebracht werden und die mindestens 6 Monate Freibewitterung aushalten sollen. Erst danach folgen die Deckanstriche.

Die erfindungsgemäßen Phosphate können auch in Korrosionsschutzmitteln eingesetzt werden, die keine Phosphorsäure enthalten. Ebenso kann das in Wash-Primern übliche Polyvinylbutyral durch andere Bindemittel ersetzt sein. Beispielsweise wurde eine gute korrosionsschützende Wirkung mit einem Korrosionsschutzmittel erzielt, das Epoxidester als Bindemittel, jedoch keine Phosphorsäure enthielt. Jedoch sind auch alle anderen für Korrosionsschutzzwecke verwendeten Bindemittel wie z.B. trocknende Öle, Alkydharze, Polyurethane, Phenolharze, Harnstoffharze, Melaminharze, Chlorkautschuk, Cyclokkautschuk, Epoxidharze, Polyamide, ungesättigte Polyesterharze, Polyvinylacetat, Polyvinyläther, Polyvinylidenfluorid, Polyacrylsäureester, bituminöse oder silikatische Bindemittel (Basis Wasserglas) einsetzbar.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können nach bekannten Verfahren, z.B. durch Streichen, Spritzen oder Tauchlackieren appliziert werden. Sie enthalten neben Pigmenten und gegebenenfalls Füllstoffen noch Bindemittel, insbesondere eines oder mehrere der oben erwähnten Bindemittel, insbesondere ein Polyvinylacetal wie z.B. Polyvinylbutyral. Dabei beträgt das Gewichtsverhältnis Bindemittel zu (Pigment + Füllstoff) mindestens 0,1, vorzugsweise aber 0,4 bis 3. Organische Bindemittel werden bevorzugt. Die erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittel sollen (bezogen auf den nicht flüchtigen Anteil) 5 bis 60 Gew.-% vorzugsweise 8 bis 40 Gew.-%.

609816/0886

BaZnMg- oder BaZnCo-Phosphate enthalten.

Die in den erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmitteln enthaltenen Phosphate der allgemeinen Formel $BaZn_{2-n}^{M^{II}}(PO_4)_2$ sind Mischkristalle, wobei in das Gitter des $BaZn_2(PO_4)_2$ anstelle von Zn je nach den Molverhältnissen bei der Herstellung unterschiedliche Mengen an Co oder Mg eingebaut werden. Das Zink läßt sich bis zu 40 Mol-% ohne Zerstörung des Gitters ersetzen. Verwendet man aber zur Herstellung Lösungen, die z.B. 50 Mol-% an Co^{++} und 50 Mol-% an Zn^{++} enthalten, so entstehen Gemische verschiedener Phosphate, deshalb läßt sich ein einheitliches $BaZnCo(PO_4)_2$ in wäßriger Lösung nicht herstellen.

Die Herstellung des Bariumzinkphosphates, der Bariumzink-kobaltphosphate und der Bariumzinkmagnesiumphosphate erfolgt am besten durch Ausfällen aus der wäßrigen Lösung der Chloride oder Nitrate durch Zugabe von Phosphorsäure und anschließende Neutralisation z.B. mit Alkalilauge auf pH 5,8-6,0. Während sich die Ausfällung von Bariumzinkphosphat auch bei Raumtemperatur einwandfrei durchführen läßt, ist es zweckmäßig, die Bariumzinkkobaltphosphate und Bariumzinkmagnesiumphosphate bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise $90^{\circ}C$ zu fällen.

Die Metallphosphate können bei der Herstellung mit einem Wasser gehalt von bis etwa 4 Gew.-% anfallen, von dem aber beim Trocknen die Hauptmenge leicht abgegeben wird. Es ist von Vorteil getrocknete Produkte einzusetzen, die einen Wasser gehalt unter 0,5% haben.

Es entstehen feinkristalline Pulver, deren Teilchengröße unter $15 \mu m$ liegt, so daß sie direkt in Anstriche oder andere Beschichtungen als Korrosionsschutzpigment eingeschaltet werden können. Bariumzinkphosphat und die Bariummagnesiumzinkphosphate sind weiß, haben aber nur geringe

609816/0886

Farbstärke. Letzteres gilt auch für die blau gefärbten Bariumzinkkobaltphosphate. Eine Verwendung als Farbpigment in organischen Überzügen wie z.B. Lacken kommt deshalb nicht in Frage. So ist beispielsweise der in Beispiel 6 beschriebene Anstrich weiß mit nur geringem Blaustich, obwohl dieses Korrosionsschutzmittel mehr BaZnCo-Phosphat als Titandioxid enthält. Man kann deshalb alle diese Substanzen als "unbunte" Korrosionsschutzpigmente bezeichnen; sie haben also den Vorteil, die Farbe eines bestimmten Korrosionsschutzmittels auch dann nicht wesentlich zu verändern, wenn die darin in größerer Menge eingearbeitet werden.

Tabclle 1

Die eingesetzter Ba-Zn-Phosphate lassen sich durch die folgenden d -Werte (Netzebenenabstände in Å) ihrer Debyeogramme charakterisieren (die BaZnMg-Phosphate wurden zur Erhöhung der Kristallinität 4 Std. bei 600° getempert):

$\text{BaZn}_{2-n}\text{Co}_n(\text{PO}_4)_2$ ($0 \leq n \leq 0.8$)	$\text{BaZn}_{2-n}\text{Mg}_n(\text{PO}_4)_2$ ($0.1 \leq n \leq 0.8$)
4,09 - 4,05	
4,00 - 3,97	3,99 - 3,96
3,87 - 3,84	
3,59 - 3,57	
3,34 - 3,32	
3,05 - 3,03	
3,01 - 2,99	3,04 - 2,995
2,75 - 2,73	
2,65 - 2,64	2,65 - 2,64
2,22 - 2,195	2,23 - 2,205
	1,89 - 1,88

Beispiel 1

Eintopf-Washprimer mit der gleichen Grundzusammensetzung und unterschiedlichen zusätzlichen Korrosionsschutzpigmenten (unter teilweisem Ersatz des Zinkgelbs) wurden hergestellt.

609816/0886

Die Washprimer wurden auf Tiefziehblech (Stahlblech) gespritzt. Die Trockenfilmstärke betrug 8-9 μm . Die Bleche wurden 1 Jahr der Freibewitterung ausgesetzt.

Grundrezept:

2 Gew.-% zusätzliches Korrosionsschutzpigment (A-D)
 2 " Zinkgelb
 2,6 " Zinktetraoxichromat
 1,1 " Talkum
 1,1 " Eisenoxidrot
 9,0 " Polyvinylbutyral
 5,0 " 75%ige Lösung von nichtmodifiziertem
 Phenolformaldehydharz in Butanol
 65,5 " Isopropanol
 10,0 " Methylisobutylketon
 wurden 72 Stunden in der Kugelmühle gekugelt und nach
 Zugabe von
 1,0 Gew.-% 85%iger Phosphorsäure und
 0,7 " Wasser
 weitere 4 Stunden bis zur vollständigen Durchmischung ge-
 kugelt.

Zusätzliches Korrosionsschutzpigment	% Verrostung nach 1 Jahr
A $\text{BaZn}_{1,8}\text{Co}_{0,2}(\text{PO}_4)_2$	0
B $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	25
C $\text{CrPO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	50
D Zinkgelb $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 3 \text{ZnCrO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	25

Das erfindungsgemäße Korrosionsschutzmittel, bei dem die herkömmlichen Korrosionsschutzpigmente Zinkphosphat oder Chromphosphat gegen Bariumzinkkobaltphosphat ausgetauscht sind, hat eine eindeutig bessere Korrosionsschutzwirkung.

609816/0886

Beispiel 2

Das in Beispiel 1 eingesetzte Bariumzinkkobaltphosphat

$\text{BaZn}_{1,8}\text{Co}_{0,2}(\text{PO}_4)_2$ wurde wie folgt hergestellt:

In 280 l. Wasser werden 6,84 kg $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gelöst. Nach- einander werden unter Rühren zugegeben: 1,63 kg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 14,99 kg $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 10,55 kg Phosphorsäure 85%ig. Dann wird mit ca. 6c 1 20%iger Natronlauge ein pH-Wert von 5,8-6,0 eingestellt. Die Lösung wird auf 90° erhitzt und 6 Stunden gerührt. Das Produkt wird dann abgesaugt, gewaschen und bei 70°C 20 Stunden getrocknet. Danach beträgt der Wassergehalt ca. 0,4%. Man erhält ein feinkristallines blaues Pulver (Teilchengröße <15 μm) mit der Dichte 3,6.

Beispiel 3

Unter Verwendung verschiedener Korrosionsschutzpigmente werden Shop-Primer mit jeweils gleicher Grundzusammensetzung hergestellt. Durch Eintauchen + Trocknen wurden auf Stahlblechen Schutzüberzüge erzeugt. Die Trockenfilmstärke betrug jeweils ca. 0.03 mm. Die getrockneten Bleche wurden dem Salzsprüh-Test nach ASTM B 117-64 ausgesetzt und die Unterrostung nach folgender Skala

- 1 - unverändert
- 2 - Anlauffarbe
- 3 - schwache Verrostung
- 4 - mittlere Verrostung
- 5 - starke Verrostung

geprüft.

Grundzusammensetzung der Shop-Primer:

8,8 Gew.-% Korrosionsschutzpigment

1,1 " Talkum

1,1 " Eisenoxidrot

9,0 " Polyvinylacetat

609816/0886

6,5 Gew.-% 70%ige Lösung von nichtmodifiziertem
Phenolformaldehydharz in Butanol
1,0 " modifiziertes Urethanformaldehydharz
34,0 " Äthanol
26,0 " Methyläthylketon
10,5 " Toluol
2,0 " 85%ige Phosphorsäure 1:1 in Butanol
wurden 2 Stunden im Paintshaker geschüttelt.

Ergebnis:

Korrosionsschutzpigment	Unterrostung nach 240 Stunden Salzsprühtest
$\text{BaZn}_2(\text{PO}_4)_2$	1
$\text{BaZn}_{1,9}\text{Co}_{0,1}(\text{PO}_4)_2$	1
$\text{BaZn}_{1,8}\text{Co}_{0,2}(\text{PO}_4)_2$	2
$\text{BaZn}_{1,6}\text{Co}_{0,4}(\text{PO}_4)_2$	1
$\text{BaZn}_{1,4}\text{Co}_{0,6}(\text{PO}_4)_2$	2
$\text{BaZn}_{1,6}\text{Mg}_{0,4}(\text{PO}_4)_2$	2
$\text{BaZn}_{1,2}\text{Co}_{0,8}(\text{PO}_4)_2$	3
" $\text{BaZnCo}(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,56 \text{H}_2\text{O}$ "	4
$\text{BaCo}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 1,2 \text{H}_2\text{O}$	5
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	4

Es zeigt sich auch hier die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittel.

Bariumzinkphosphat und die Bariumzinkkobaltphosphate wurden analog Beispiel 2 hergestellt.

Beispiel 4

Zur Herstellung des in Beispiel 3 eingesetzten Bariumzinkmagnesiumphosphats $\text{BaZn}_{1,6}\text{Mg}_{0,4}(\text{PO}_4)_2$ werden 97,7 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 4 l Wasser gelöst. Nacheinander werden unter Rühren zugegeben: 41 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 190,4 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 150 g Phosphorsäure 85%ig. Dann wird die Lösung auf 90°C erhitzt und der pH-Wert mit 20%iger Natronlauge auf 5,8-6,0 eingestellt. Nach 6 Stunden Rühren lässt man abkühlen, saugt die Fällung ab und trocknet bei 80°C 20 Stunden. Danach be-

609816/0886

trägt der Wassergehalt 0,29%. Man erhält ein feinkristallines weißes Pulver (Teilchengröße < 20 μm) mit der Dichte 3,4.

Auf analoge Weise werden auch das Phosphat $\text{BaZn}_{1,8}\text{Mg}_{0,2}(\text{PO}_4)_2$ (Dichte 3,7) sowie die Produkte $\text{BaZn}_{1,9}\text{Mg}_{0,1}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{BaZn}_{1,2}\text{Mg}_{0,8}(\text{PO}_4)_2$ als weiße Pulver gewonnen.

Beispiel 5

Zwei Shop-Primer A und B der folgenden Zusammensetzung wurden hergestellt und damit Stahlbleche (Tiefziehqualität) gespritzt.

Die Trockenfilmstärke betrug 20-30 μm .

Nach 6 Monaten Freibewitterung waren beide Gundierungen noch einwandfrei, d.h. sie zeigten keine Rostpunkte oder Ausblühungen, blätterten nicht ab und waren nicht unterrostet.

Zusammensetzung:

<u>A</u>	<u>B</u>	
2,6 Gew.-%	4,0 Gew.-%	$\text{BaZn}_{1,8}\text{Co}_{0,2}(\text{PO}_4)_2$ (Wassergehalt ca. 0,4 %)
-	2,6 "	Zinktetraoxichromat
4,0 "	-	Zinkgelb
2,2 "	2,2 "	tert. Zinkphosphat
1,1 "	1,1 "	Talkum
1,1 "	1,1 "	Eisenoxidrot
9,0 "	9,0 "	Polyvinylbutyral
1,0 "	1,0 "	modifiziertes Urethanformaldehydharz
6,5 "	6,5 "	70%ige Lösung von nichtmodifiziertem Phenolformaldehydharz in Butanol
34,0 "	34,0 "	Athanol
26,0 "	26,0 "	Methyläthylketon
2,0 "	2,0 "	85%ige Phosphorsäure 1:1 in Butanol
10,5 "	10,5 "	Toluol

609816/0886

Beispiel 6

Ein Korrosionsschutzmittel der folgenden Zusammensetzung wurde hergestellt:

17,5	Gew.-%	BaZn _{1,8} Co _{0,2} (PO ₄) ₂ (Wassergehalt ca. 0,4%)
13,0	"	Titandioxid (Rutil)
19,5	"	Asbestine (Talkum)
38,0	"	Lösung von Epoxidesterharz in Toluol (Harzanteil 50%)
0,3	"	Sikkative
0,3	"	Aluminiumstearat
11,4	"	Testbenzin

Damit wurden Anstriche auf Stahlblechen (Tiefzichblech) angefertigt (Trockenfilmstärke ca. 40 µm) und 1 Jahr der Freibewitterung in Industrieatmosphäre ausgesetzt. In dieser Zeit ist praktisch keine Rostbildung aufgetreten (R0 - 1 nach DIN 53210).

Beispiel 7

Shop-Primer der Grundzusammensetzung von Beispiel 3 wurden mit verschiedenen Phosphaten der Formel BaZn_{2-n}Mg_n(PO₄)₂ hergestellt und auf Stahlbleche mittels einer Lackschleuder aufgebracht. Die Trockenfilmstärke betrug ca. 20 µm. Die getrockneten Bleche wurden dem Salzsprühtest nach ASTMB 117-64 und dem Kesternichtest nach DIN 50018 (Kurzzeichen SFW 0,2 S) ausgesetzt. Die Beurteilung erfolgte nach der in Beispiel 3 angegebenen Skala.

Ergebnis:

609816/0886

Korrosionsschutzpigment $BaZn_{2-n}Mg_n(PO_4)_2$	Unterrostung	Unterrostung
	Salzsprühtest	Kesternichtest
	120 Std.	10 Runden
n = 0,1	3	2
n = 0,2	3	2,5
n = 0,4	2	2,5
n = 0,8	3	3

609816/0886

Patentansprüche:

- 1.) Korrosionsschutzmittel mit einem Gehalt an Phosphaten, dadurch gekennzeichnet, daß sie Phosphate der allgemeinen Formel $BaZn_{2-n}M_n^{II}(PO_4)_2$ enthalten, wobei M^{II} für mindestens eines der zweiseitigen Metalle Kobalt und Magnesium und n für eine Zahl zwischen 0 und 0,8 steht.
- 2.) Mittel nach Anspruch 1, wobei n eine Zahl zwischen 0,1 und 0,6 bedeutet.
- 3.) Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Phosphat der Formel $BaZn_{2-n}Co_n^{II}(PO_4)_2$ enthalten.
- 4.) Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Phosphat der Formel $BaZn_{2-n}Mg_n^{II}(PO_4)_2$ enthalten.
- 5.) Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Phosphat der Formel $BaZn_2PO_4$ enthalten.
- 6.) Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Bindemittel enthalten und das Gewichtsverhältnis Bindemittel:(Pigment+Füllstoff) mindestens 0,1 vorzugsweise 0,4 bis 3 beträgt.
- 7.) Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Polyvinylacetal als Bindemittel enthalten.
- 8.) Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie Polyvinylbutyral als Bindemittel enthalten.
- 9.) Mittel nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Zusatz an Phosphorsäure enthalten.

609816/0886

10.) Phosphat der Formel $BaZn_{2-n}Mg_n(Po_4)_2$ wobei n 0,1 bis 0,8 ist.

11.) Verwendung von Mitteln, die Polyvinylbutyral und daneben Phosphat der Formel $BaZn_{2-n}M_n^{II}(Po_4)_2$ enthalten, wobei M^{II} für mindestens eines der zweiwertigen Metalle Kobalt und Magnesium und n für eine Zahl zwischen 0 und 0,8 steht, zur Erzeugung von Korrosionsschutz-Überzügen auf Metallen.

609816/0886